



特 許 願 (B)
昭和50年10月13日

特許庁長官 斎藤 英彦 殿

1 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

2 発明者

住 所 大阪府泉南郡阪南町島取871-13
氏 名 東海林 章 夫 (ほか2名)

3 特許出願人

〒174
住 所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
名 称 (288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 勝 巳

4 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
(2) 願 書 副 本 1 通

明 細 書

1 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

熱硬化性樹脂100重量部及びフッ素化シリコン0.001
～10重量部からなる塗料用熱硬化性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は塗料用特に粉体塗料用熱硬化性樹脂組成物の塗
面改良にフッ素化シリコンを使用するものである。

粉体塗装によつて、金属の表面上にポリエステル、ア
クリル樹脂、エポキシ樹脂系等の熱硬化性樹脂組成物を被覆
することはよく知られており、特に公害対策あるいは自
動化に適するところから近年裝飾的塗装等に広く使用され
ている。しかし、粉体塗料が溶剤を使用していないところ
から得られる塗膜は平滑性等、外觀上において溶液型塗料

⑬ 日本国特許庁
公開特許公報

⑪特開昭 52-47030

⑬公開日 昭52.(1977) 4.14

⑫特願昭 50-122438

⑫出願日 昭50.(1975) 10.13

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号 6737 48

7333 48

6737 48

7333 48

⑫日本分類

240C04
240A013
240B825.1
240B815

⑫Int.Cl²

C09D 5/00
C09D 7/06
C09D 3/81
C09D 3/66

識別
記号

に劣る傾向にある。耐候性が優れる等で近年脚光をあびて
いるポリエステル及びビニル重合体系は比較的分子量が高
く溶融粘度が高く且つ架橋反応が塗料が十分溶融平滑化す
る前に起るため、特に得られた硬化塗膜は平滑性、光沢、
鮮映性に劣り著しくその用途が制限されている。このため
各種添加剤が研究され、ケトン樹脂、石油樹脂、ガラス転
移点の低いアクリル系重合体、低分子量フッ素化合物等が
ある程度評価されている。しかし、これら添加剤は平滑化
効果がまだ必ずしも十分でなく、又一方硬化塗膜を黄変さ
せたり、塗膜物性の低下、耐候性の低下等を招いたり、種
々の欠点があつて満足なものではない。

本発明者等はこれらの点に鑑み鋭意研究の結果、熱硬化
性樹脂に対し特定量のフッ素化シリコンを配合することによ
り、熱硬化性樹脂本来の優れた塗膜特性を損うことなし
に著しく平滑で光沢、鮮映性の優れた塗膜が得られること

を見出した。更にこのようなフッ素化シリコンは粉体塗料ばかりでなく、通常の有機溶剤溶液系水溶液系及び分散液系の塗料に対しても効果があることも見出した。

従つて、本発明は熱硬化性樹脂100重量部(以下、部で示す)及びフッ素化シリコン0.001~10部、好ましくは0.01~1部からなる塗料用熱硬化性樹脂組成物に関する。

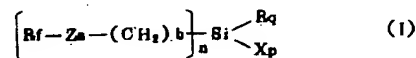
この場合、本発明のフッ素化シリコンの配合量が0.001部未満であると、これらの効果が不十分であるし、反対に10部を超えると塗膜の物理的性質、耐候性等が低下する欠点がある。

熱硬化性樹脂は既に知られており、例えばポリエステル系、ビニル重合体系、エポキシ樹脂系等が挙げられる。ポリエステル系とは多価アルコールと多価カルボン酸とから成るポリエステルに硬化剤を配合したもの、あるいは自己架橋硬化性のポリエステルのことであり、またビニル重合

体系とは水酸基、カルボキシル基、グリシジル基、オキサゾール基等の官能基を有するビニル単量体と他のビニル単量体とから成るビニル重合体に硬化剤を配合したもの、あるいはブトキシメチルアミド基の如き自己架橋性官能基を有するビニル重合体あるいはそれらのビニル重合体をエポキシ樹脂、ポリエステル等で変性したものが用いられる。この場合、硬化剤は各重合体の官能基が水酸基の場合、例えばヘキサメトキシメチルメラミン、テトラブトキシベンゾグアナミン等のアミノ樹脂、ブロックポリイソシアネート等であるし、カルボキシル基の場合は例えばエポキシ樹脂、ポリオキサゾリン等であるし、またグリシジル基の場合は例えば多価カルボン酸、多価フェノール等である。エポキシ樹脂系とはビスフェノール型エポキシ樹脂あるいはエステル型等の多価エポキシ樹脂とアミン、酸等の硬化剤を組み合わせたものである。

本発明に於けるフッ素化シリコンとは

構造式



(式中、Rfは3ないし18個の炭素原子を含有するパーフルオロアルキル基であり、

ZはRfの炭素及び $(\text{CH}_2)_b$ の炭素に結合された二価の結合基であり、

Rは水素、炭素数4以下のアルキル基、及び炭素数4以下のハロアルキル基からなる群のメンバーであり、

Xはハロゲン原子または炭素数4以下のアルキルオキシ基であり、

aは0または1であり、

bは1ないし12の整数であり、

nは1または2であり、

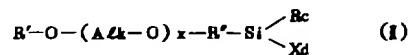
pは1ないし3の整数であり、

qは0,1または2であり、

そして、nとpとqとの和は4である。)

で示される疎油性単量体と、

構造式



(式中、R'は1ないし20個の炭素原子を含有するアルキル基、水素原子またはアセチル基であり、

A2kは2ないし6個の炭素原子を含有するアルキレン基であり、

xは2ないし100の整数であり、

R''は $-\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{OH}_2-$ 、 $-\text{OH}_2-\text{OH}(\text{OH}_2)-\text{OH}_2-$ 、 $-\text{OO}-\text{OH}(\text{OH}_2)-$ 、 $-\text{OO}-\text{O}(\text{OH}_2)_r$ 及び $-\text{CH}_2-$ からなる群から選ばれた二価の結合基であり、

Rは水素、炭素数4以下のアルキル基、及び炭素数4以下のハロアルキル基からなる群のメンバーであり、

Xはハロゲン原子または炭素数4以下のアルキルオキシ基であり、

cは0,1または2であり、

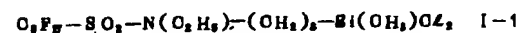
dは1ないし3の整数であり、

そして、cとdとの和は3である。）

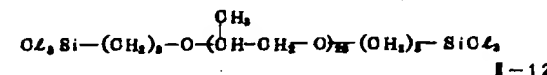
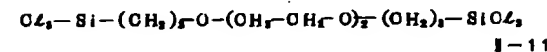
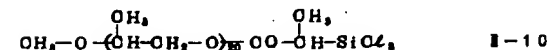
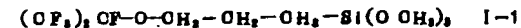
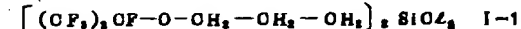
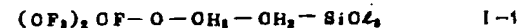
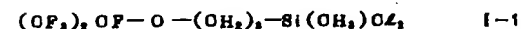
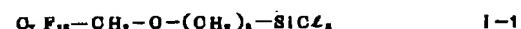
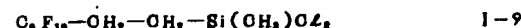
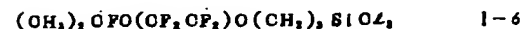
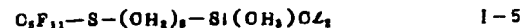
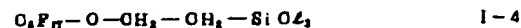
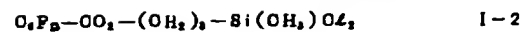
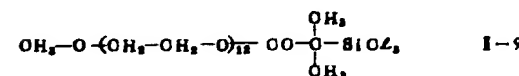
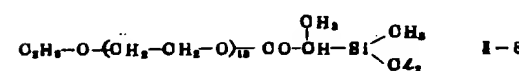
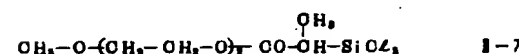
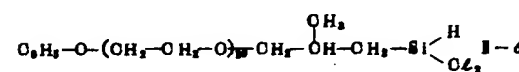
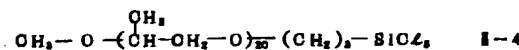
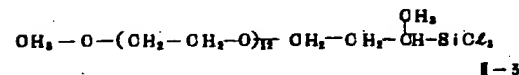
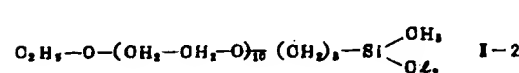
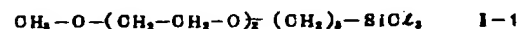
で示される親水性単量体とを共加水分解してなるものであり、これ以後ではフッ素化アルキル基とシリコン原子が分子中に共存する界面活性能力を有す「共重合体」と言うことがある。

この望ましい性質を有する共重合体は周知であり、米国特許第3,639,156号に記載されている。

疎油性単量体(I)も周知であり、例えば米国特許第3,012,006号、第3,422,131号、および第3,423,234号において述べられている。個々の単量体の例を次に示す。



また、親水性単量体(II)は常法により容易に作られるが、個々の単量体の例を次に与える。



このような共重合体(フッ素化シリコン)はシロキサン重合体を作ることにおいて用いられる従来の重合法により造られる。即ち、それは疎油性単量体と親水性単量体との混合物を加水分解することによる。該共重合体の構造は選ばれる単量体の本質に依存して変る。

本発明の共重合体を作ることにおいて、両単量体の割合は疎油性単量体中のパーフルオロアルキル基の炭素原子の数、親水性単量体中のアルキレンオキシ基の数、及び共重合体中に所望される性質のような要素に依存して変りうる。しかし、一般に単量体は疎油性単量体1モルにつき親水性

単量体約0.1ないし3モルの比率で用い、かつ共重合体が少なくとも5重量%（以下、単に%と略称する）のフッ素好ましくは10%ないし40%のフッ素を含有するようにする。

本発明の共重合体は、上記疎油性単量体と親水性単量体および両者の基本的反応体と異なっている一個または一個より多い単量体の共重合により作られる共重合体をも包含する。

こうして合成された共重合体の分子量は約4,000～200,000の範囲内にはいる。

熱硬化性樹脂とフッ素化シリコンを常法により均一に混合することによつて容易に本発明の樹脂組成物が製造されるが、フッ素化シリコンの配合方法には特に制限はなく、樹脂の製造時に配合してもよいし、また熱硬化性樹脂に顔料その他の充填剤を配合する際に同時に配合してもよい。

加熱し、そこへメタアクリル酸メチル33部、スチレン30部、ブチルメタクリレート20部、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート15部、メタクリル酸2部、チオグリコール酸1部、アゾビスイソブチロニトリル3部、キヌモノヒドロパーオキサイド2部を徐々に加え、同温度に10時間保持して得られた溶液を減圧（50～100mmHg）にて溶剤を連続的に抜きながら200℃まで昇温し、軟化点114℃の樹脂を得た。この樹脂85部にキシレンジシアンネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物をメタノールでブロックしたブロック化物15部、酸化チタン50部、ジブチルチンオキサイド1部及びフッ素化シリコンとして前述のI-14とII-1を3：1のモル比で加水分解したもの0.2部を添加し、スーパーミキサーにて混合し、押出機にて120℃で混練後、冷却粉砕した。得られた粉体塗料を静電塗装により鋼板に塗布し、220

本樹脂組成物は特に粉体塗料として用いることが好ましい。

本発明の樹脂組成物から粉体塗料を調整するには、あらかじめ溶融混練した該樹脂組成物に顔料、充填剤、添加剤等の如き配合成分を投入して溶融混練し、冷却したのち粉砕する方法、或いは該樹脂組成物と配合成分との混合物を溶融混練し、冷却後粉砕する方法、或いは溶剤中で該樹脂組成物と配合成分とを混合してスプレードライヤー処理する方法等のいずれでも可能である。粉体塗料の塗布法としては、静電塗装、流動浸漬塗装等の如き公知の方法をいずれも採用できる。

以下に本発明を実施例に従つて説明する。

実施例 1

温度計、攪拌器、置流冷却器を備えた反応器中にキシレン70部、 α -ブチルアルコール30部を加え100℃にて50分撹拌し硬化させた。

得られた塗膜はピンホール、クレーターは全くなく、平滑性、鮮映性に優れており、光沢（ $\angle 60^\circ$ 反射）90、エリクセン7mm、耐衝撃性500g×30cm、鉛筆硬度3～4H、トルエンラビング100回異常なしと物理的、化学的性質にも優れていた。

実施例 2

フッ素化シリコンとしてI-14とII-2を2：1のモル比で加水分解したもの0.3部を添加する以外は実施例1と全く同様にして塗膜を得た。塗膜はピンホールもクレーターも全くなく、平滑性、鮮映性に優れており、光沢（ $\angle 60^\circ$ 反射）88、エリクセン7mm、耐衝撃性500g×30cm、鉛筆硬度3～4H、トルエンラビング100回異常なしと物理的、化学的性質にも優れていた。

実施例 3

スチレン35部、グリシジルメタクリレート10部、
β-メチルグリシジルメタクリレート10部、イソブチル
メタクリレート45部、キシレン70部、n-ブタノール
30部、アゾビスイソブチロニトリル3部、tert-ブチ
ルパーベンゾエート1部から成る混合物を80℃に1時間
保温し30分間で100℃として7時間同温度に保つた後、
溶剤を除去して軟化点100℃、分子量7000の重合体を
得た。

該重合体85部、1,10-デカンジカルボン酸15部、
実施例2で使用したフッ素化シリコン0.5部及び酸化チタ
ン50部を加熱三本ロールにて100℃で3分間混練後
150メッシュの金網で分離して150メッシュ以下の粉
体を得た。

この粉体を静電吹付塗装にて鋼板に塗布し200℃

キサイド0.05部及び少量のキシレンを加え、水を共沸に
より系外に除去しながら220℃に約18時間加熱し、軟
化点98℃、数平均分子量7000、水酸基価13(KOH当/g)、
酸価5(KOH当/g)のポリエステルを得た。

このポリエステル95部にヘキサメトキシメチルメラミ
ン5部、酸化チタン50部及び前述のI-14とII-11
を3:1のモル比で加水分解したフッ素化シリコン0.2部
を加え加熱三本ロールにて120℃で15分溶融混練後、
冷却粉砕した。得られた粉体塗料を静電塗装により鋼板に
塗布し190℃で30分焼付け硬化させた。得られた塗膜
はクレーター、ピンホールも全くなく、平滑性、鮮映性に
優れており、光沢(＜60°反射)95、エリクセン5mm、
耐衝撃性500g×50mm、鉛筆硬度3~4H、トルエン
ラビング100回異常なしと物理的、化学的性質にも優れ
ていた。

20分間焼付け、塗膜を得た。

塗膜はピンホール、クレーターも全くなく、平滑性、鮮
映性に優れており光沢(＜60°反射)87、エリクセン
7mmであつた。

比較例 1

実施例1において、フッ素化シリコンを使用しない以外
は全く同様に行なつたが、塗膜はクレーターが発生し、著
しい波肌であつた。

実施例 4

ジメチルテレフタレート69.59部(40.39%)、1,3-
ブチレンジグリコール32.28部(40.40%)、酢酸カド
ミウム0.05部を、生成するメタノールを連続的に系外に
除去しながら5時間かけて150℃から210℃まで昇温
した後、テレフタル酸13.41部(9.10%)、1,4-ヘ
キサジオール10.58部(10.11%)、ジブチルチンオ

実施例 5

ジメチルテレフタレート19.4部、ネオペンチグリコ
ール22.0部及び酢酸亜鉛0.1部を生成するメタノールを
連続的に系外に除去しながら5時間かけて150℃から
210℃まで昇温した後、イソフタル酸20.4部及びジブ
チルチンオキサライド0.05部を加え、水を系外に除去しな
がら240℃で約5時間反応させ、酸価75、水酸基価
24、分子量1100の中間体ポリエステル(I)を得た。

この中間体ポリエステル(I)1000部にエピクロン
850(大日本インキ化学工業エポキシ当量190)
260部とキシレン100部を加え120℃にて12時間
反応させた後160℃20mmHgで脱溶剤し、固形分約
100%とした。得られたポリエステル(II)1000部に
無水トリメリット酸17.1部を加え200℃にて2時間反
応させ、酸価85、分子量5000、軟化点108℃のポリ

エステル(Ⅱ)を得た。ポリエステル(Ⅱ)100部、トリグリシジルイソシアヌレート15部、酸化チタンB-820(石原産業製)40部及び前述のⅠ-10とⅡ-5を2:1のモル比で加水分解したフッ素化シリコン1部を熱ロールで100℃10分間混練した後、200メッシュ全通に粉碎し鋼板に静電吹付塗装後、180℃20分間焼付けした。

得られた塗膜は光沢(60°反射)88、エリクセン5mm、耐衝撃性500g×30mm、平滑性良好でクレーター、ピンホールもなかった。

比較例 2

実施例5においてフッ素化シリコンを使用しない以外は全く同様にして塗膜を得た。塗膜は全面にクレーターが発生しており、平滑性及び鮮映性に著しく劣っていた。

実施例 7

ブチルセロソルブ70部にスチレン30部、アクリル酸エチル51部、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート9部、アクリル酸10部及びアゾビスイソブチロニトリル2部を徐々に滴下し、120℃で10時間反応させ、次いでトリエチルアミン16部を加えて中和し、更に水30部を加えて不揮発分50%、粘度8-Tの水溶性アクリル樹脂を得た。この水溶性アクリル樹脂80部に商品名ウオーターゾルB-695(大日本インキ化学工業製水溶性メチルエーテル化メラミン樹脂)18部及び酸化チタン50部を加えてよく練肉した。

得られた水溶性塗料100部に実施例2で使用了フッ素化シリコン0.005部を混合した後、鋼板に塗装して140℃×30分焼付けした。得られた塗膜はワキ、ヘンキ、ピンホールがなく平滑であつた。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

実施例 6

温度計、攪拌器、還流冷却器を備えた反応器に無水フタル酸26部、アジピン酸7部、トリメチロールプロパン13部、ネオペンチルグリコール50部及び安息香酸16部を加え200℃で16時間加熱反応後、キシレンで希釈し、不揮発分70%、粘度I-J、酸価90のオイルフリーアルキッド樹脂を得た。このオイルフリーアルキッド樹脂70部に商品名スーパーベツカミンJ-820(大日本インキ化学工業製ブチルエーテル化メラミン樹脂)42部、実施例2で使用了フッ素化シリコン0.005部及び酸化チタン60部を加え三本ロールで練肉した。

得られた塗料を鋼板に塗装し140℃×20分焼付け硬化させた。得られた塗膜は光沢、鮮映性が良く、クレーター、ピンホールも全くなかつた。

5. 前記以外の発明者

住所 大阪府長瀬郡藤原町大字大久保920-110

氏名 村上 陽一

住所 大阪府高石市高師浜4丁目5番7号

氏名 尾場 俊彦